

(19)



Eur päisch s Pat ntamt
Eur pean Pat nt Office
Offic urop n d s br vets



(11)

EP 1 009 057 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
14.06.2000 Bulletin 2000/24

(51) Int Cl.7: H01M 10/40, H01M 4/62

(21) Numéro de dépôt: 99403085.6

(22) Date de dépôt: 09.12.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 10.12.1998 FR 9815576

(71) Demandeur: ALCATEL
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• Herreyre, Sylvie
91360 Epinay sur Orge (FR)

• Biensan, Philippe
33360 Carignan (FR)
• Perton, Françoise
86190 Beruges (FR)
• Barusseau, Sylvie
91220 Bretigny S/Orge (FR)

(74) Mandataire: Laroche, Danièle et al
COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL
Dépt. Propriété Industrielle,
30, avenue Kléber
75116 Paris (FR)

(54) Générateur électrochimique rechargeable au lithium utilisable à basse température

(57) La présente invention a pour objet un générateur électrochimique rechargeable au lithium comprenant un électrolyte contenant un sel de lithium dissous dans un solvant non-aqueux, au moins une électrode positive et au moins une électrode négative de type empâté contenant un liant qui est un polymère exempt de

fluor et une matière électrochimiquement active qui est un carbone apte à insérer des ions lithium, caractérisé en ce que ledit solvant contient au moins un carbonate cyclique saturé, au moins un carbonate cyclique insaturé, et au moins un ester linéaire d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé.

EP 1 009 057 A1

BEST AVAILABLE COPY

Description

[0001] La présente invention concerne un générateur électrochimique rechargeable au lithium utilisable à basse température.

[0002] Un générateur électrochimique au lithium possède un faisceau électrochimique qui comporte une électrode positive comprenant une matière électrochimiquement active capable d'insérer du lithium dans sa structure, (généralement un oxyde de métal de transition le plus souvent lithié) et une électrode négative fournissant les ions lithium. Les électrodes sont placées de part et d'autre d'une membrane séparatrice généralement en polyoléfine. Le faisceau électrochimique est imprégné d'un électrolyte non aqueux solide ou liquide. L'électrolyte contient un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques.

[0003] Le fonctionnement à basse température de ces générateurs a été fréquemment étudié. L'effort se porte principalement sur la composition de l'électrolyte.

[0004] Dans ce but, le document EP-0 482 287 suggère d'utiliser un générateur électrochimique rechargeable au lithium possédant une anode comprimée contenant du carbone, une cathode comprenant un oxyde lithié, et un électrolyte comportant un sel de lithium dissous dans un solvant organique comprenant un ester cyclique et un ester linéaire.

[0005] Les générateurs électrochimiques rechargeables au lithium les plus récents possèdent une électrode négative de type empâté comportant un support conducteur servant de collecteur de courant, sur lequel est déposée une pâte contenant un liant et une matière électrochimiquement active qui est un carbone capable d'insérer réversiblement du lithium dans sa structure. La sécurité accrue de ces générateurs permet de multiplier leurs applications. Pour leur utilisation notamment dans un véhicule électrique ou dans les radiocommunications, ils doivent être capables de fonctionner à basse température, notamment en dessous de -20°C.

[0006] Un générateur électrochimique rechargeable à anode de carbone décrit dans le document JP-09 022 738, contient un électrolyte dont le solvant comprend un carbonate cyclique, un carbonate linéaire et jusqu'à 44% en volume d'acétate d'éthyle. Les électrodes ont comme liant le polyfluorure de vinylidène et la matière active cathodique est un oxyde de cobalt lithié. Ce générateur possède des performances améliorées à basse température. Ce document mentionne une baisse de la performance à basse température lorsqu'on utilise le propionate de méthyle ou le propionate d'éthyle comme solvant.

[0007] On peut augmenter la capacité déchargée d'un générateur électrochimique rechargeable au lithium selon le document EP-0 531 617. Le générateur comprend une anode de carbone et une cathode d'oxyde lithié. Le solvant de l'électrolyte est un mélange d'un carbonate cyclique, d'un carbonate linéaire, et d'un composé de formule RCOOR' où R est un radical éthyle et R' est un groupe alkyl de 1 à 3 atomes de carbone. Les proportions volumiques respectives sont de préférence 20 à 50%, 10 à 70%, et 10 à 70%.

[0008] Le document EP-0 614 240 décrit un générateur électrochimique rechargeable au lithium à anode de carbone et cathode d'oxyde métallique dont la décharge en régime rapide est améliorée, notamment à basse température. Le générateur contient un électrolyte comprenant un sel de lithium et un mélange de solvants aprotiques composé en volume de 10 à 20% de carbonate d'éthylène, 5 à 40% de carbonate de propylène, et 50 à 85% de carbonate de diméthyle.

[0009] Pour améliorer la décharge en régime rapide à basse température, le document EP-0 766 332 propose un générateur électrochimique comprenant des électrodes empâtées dont le liant est le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Il comporte une anode comprenant une matière électrochimiquement active à base de carbone et une cathode d'oxyde de cobalt. Le solvant de l'électrolyte se compose en volume de 50 à 60% d'un mélange d'un carbonate cyclique et d'un ester cyclique, de 20 à 40% d'un carbonate linéaire et de 10 à 25% d'un ester linéaire.

[0010] L'autodécharge au cours du stockage à basse température est diminuée dans un générateur électrochimique rechargeable au lithium comprenant une anode de carbone à liant acrylique, une cathode d'oxyde lithié EP-0 548 449. Le solvant de l'électrolyte est un mélange de trois composants qui sont un carboxylate aliphatique, un carbonate cyclique et un carbonate linéaire. Les proportions volumiques respectives sont de préférence 10 à 80%, 20 à 50%, et inférieure ou égale à 70%.

[0011] La présente invention a pour but de proposer un générateur électrochimique rechargeable au lithium à anode de carbone dont les performances en fonctionnement à basse température sont supérieures à celles des générateurs connus.

[0012] L'objet de la présente invention est un générateur électrochimique rechargeable au lithium comprenant un électrolyte contenant un sel de lithium dissous dans un solvant non-aqueux, au moins une électrode positive et au moins une électrode négative de type empâté contenant un liant qui est un polymère exempt de fluor et une matière électrochimiquement active qui est un carbone apte à insérer des ions lithium, caractérisé en ce que ledit solvant contient au moins un carbonate cyclique saturé, au moins un carbonate cyclique insaturé, et au moins un ester linéaire d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé.

[0013] On entend par ester linéaire d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé, ou carboxylate aliphatique saturé, un composé de formule $\text{R-CO-OR}'$ dans laquelle R est H ou un groupe alkyl et R' est un groupe alkyl comme

CH_3 (méthyl), $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (éthyle), etc... Ledit ester linéaire d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé est par exemple un formiate si R est H, un acétate si R est CH_3 , un propionate si R est $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, un butyrate si R est $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2$, un valériate si R est $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3$, etc...

[0014] Ledit ester linéaire est choisi parmi un acétate, un butyrate, et un propionate et les mélanges de ceux-ci. On choisira par exemple un acétate d'éthyle, un acétate de méthyle, un acétate de propyle, un butyrate d'éthyle, un butyrate de méthyle, un butyrate de propyle, un propionate d'éthyle, un propionate de méthyle, un propionate de propyle.

[0015] Selon une première variante, ledit ester linéaire est l'acétate d'éthyle.

[0016] Selon une deuxième variante, ledit ester linéaire est le butyrate de méthyle.

[0017] Ledit carbonate cyclique saturé est choisi parmi le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, et le carbonate de butylène, et les mélanges de ceux-ci.

[0018] Selon une première variante, ledit carbonate cyclique saturé est le carbonate d'éthylène.

[0019] Selon une deuxième variante, ledit carbonate cyclique saturé est le carbonate de propylène.

[0020] Selon une troisième variante, ledit carbonate cyclique saturé est un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de propylène.

[0021] Dans le solvant, la proportion volumique dudit carbonate cyclique saturé est comprise entre 5% et 60% dudit solvant et la proportion volumique dudit ester linéaire est comprise entre 20% et 85% dudit solvant. De préférence la proportion dudit ester linéaire est au moins égale à 50% dudit solvant.

[0022] Ledit carbonate cyclique insaturé est choisi parmi le carbonate de vinylène et ses dérivés, notamment le carbonate de propylidène, le carbonate d'éthylidène éthylène, le carbonate d'isopropylidène éthylène. De préférence, ledit carbonate linéaire insaturé est le carbonate de vinylène.

[0023] On entend par dérivés du carbonate de vinylène, des composés possédant au moins une liaison insaturée reliée à un atome de carbone du cycle, comme par exemple le carbonate de propylidène, le carbonate d'éthylidène éthylène (ou 4-éthylidène 1-3 dioxolane 2 one), ou le carbonate d'isopropylidène éthylène (ou 4-isopropylidène 1-3 dioxolane 2 one).

[0024] La proportion volumique dudit carbonate cyclique insaturé est au plus de 60% dudit solvant. Lorsque le solvant en contient, la proportion volumique dudit carbonate cyclique insaturé est de préférence comprise entre 0,5% et 10% dudit solvant.

[0025] Selon une autre forme d'exécution de l'invention, ledit solvant comprend en outre un carbonate linéaire saturé.

[0026] Ledit carbonate linéaire saturé est choisi parmi le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyle éthyle, le carbonate de méthyle propyle, et les mélanges de ceux-ci. De préférence, ledit carbonate linéaire saturé est le carbonate de diméthyle.

[0027] La proportion volumique dudit carbonate linéaire est au plus de 40% dudit solvant. Lorsque le solvant en contient, la proportion volumique dudit carbonate linéaire est de préférence comprise entre 5% et 40% dudit solvant.

[0028] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ledit liant contient un élastomère.

[0029] De préférence, ledit élastomère est choisi parmi un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et un copolymère de styrène et de butadiène.

[0030] La proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 30% et 70% dudit liant.

[0031] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, ledit liant contient un composé cellulosique.

[0032] De préférence, ledit composé cellulosique est une carboxyméthylcellulose de poids moléculaire moyen supérieur à environ 200 000.

[0033] La proportion pondérale dudit composé cellulosique est comprise entre 30% et 70% dudit liant.

[0034] Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, ledit liant est composé du mélange d'un élastomère et d'un composé cellulosique.

[0035] Selon une première variante, ledit liant est composé du mélange d'un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et de carboxyméthylcellulose de poids moléculaire moyen supérieur à environ 200 000.

[0036] Selon une deuxième variante, ledit liant est composé du mélange d'un copolymère de styrène et de butadiène et de carboxyméthylcellulose de poids moléculaire moyen supérieur à environ 200 000.

[0037] Dans le liant, la proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 30% et 70% dudit liant et la proportion pondérale dudit composé cellulosique est comprise entre 30% et 70% dudit liant.

[0038] De préférence, la proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 50% et 70% dudit liant et la proportion pondérale dudit composé cellulosique est comprise entre 30% et 50% dudit liant.

[0039] Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, ledit liant contient un polymère acrylique.

[0040] De préférence, ledit polymère est un homopolymère de l'acide acrylique.

[0041] La proportion pondérale dudit polymère acrylique est comprise entre 20% et 60% dudit liant.

[0042] Selon un cinquième mode de réalisation de l'invention, ledit liant est composé du mélange d'un élastomère et d'un polymère acrylique.

[0043] Selon une première variante, ledit liant est composé du mélange d'un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et d'un homopolymère de l'acide acrylique.

[0044] Selon une deuxième variante, ledit liant est composé du mélange d'un copolymère de styrène et de butadiène et d'un homopolymère de l'acide acrylique.

[0045] Dans le liant, la proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 40% et 80% dudit liant et la proportion pondérale dudit polymère acrylique est comprise entre 20% et 60% dudit liant.

[0046] Le générateur selon l'invention comporte une électrode négative empâtée comprenant un support conducteur et une couche active qui contient la matière active et le liant.

[0047] Le support conducteur peut être un support bidimensionnel, comme un feuillard plein ou perforé, un métal déployé, une grille ou un tissu, ou bien un support tridimensionnel, comme un feutre ou une mousse dont les fibres sont métalliques, métallisée ou de carbone.

[0048] La matière active est un matériau susceptible d'insérer des ions lithium à bas potentiel (c'est à dire ne dépassant pas 1,5V). Ce matériau est de préférence choisi parmi les carbones cristallisés, comme le graphite en poudre ou en fibres, les carbones peu cristallisés graphitables, comme le coke, les carbones peu cristallisés non graphitables, comme le carbone vitreux et le noir de carbone, et leurs mélanges.

[0049] Le générateur selon l'invention comporte une électrode positive dont la matière active est un matériau susceptible d'insérer des ions lithium à haut potentiel (c'est à dire au moins 2,5V). Ce matériau est de préférence choisi parmi un oxyde lithié de métal de transition, comme le nickel, le cobalt, le manganèse, le vanadium et le fer, un sulfure, un sulfate et leurs mélanges.

[0050] Le générateur selon l'invention contient un électrolyte liquide ou solide contenant un sel de lithium. De préférence le sel de lithium est choisi parmi le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le trifluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), ou le trifluorométhanesulfonéméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM).

[0051] La présente invention a aussi pour objet l'utilisation du générateur selon l'invention à des très basses températures, c'est à dire des températures inférieures ou égales à -20°C .

[0052] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours des exemples suivants de réalisation, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE 1

[0053] On prépare un générateur électrochimique rechargeable au lithium, de format 4/5 A, comportant une électrode positive au nickel, une électrode négative de carbone, un séparateur et un électrolyte non aqueux.

[0054] L'électrode positive est de type empâté sur un feuillard d'aluminium. La pâte contient la matière électrochimiquement active qui est un oxyde de nickel lithié substitué LiNiMO_2 (où M est au moins un élément dopant), un liant qui est le polyfluorure de vinylidène (PVDF), et un matériau conducteur à base de carbone.

[0055] L'électrode négative est de type empâté sur un feuillard de cuivre. La pâte contient 85% en poids de matière électrochimiquement active qui est un mélange de carbones graphités et/ou de graphites, et 15% en poids d'un liant qui est le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

[0056] On place un séparateur microporeux de polyoléfine entre les électrodes pour former un faisceau électrochimique. On spirale ce faisceau et on obtient un bobineau que l'on introduit dans un godet métallique. On imprègne le faisceau électrochimique avec l'un des électrolytes suivants :

générateur 1a	EC/PC/DMC	20/20/60
générateur 1b	EC/PC/DMC/VC	19/19/57/5
générateur 1c	EC/EA	50/50
générateur 1d	EC/PC/EA	15/25/60
générateur 1e	EC/DMC/EA	15/25/60

EXEMPLE 2

[0057] On prépare un générateur électrochimique rechargeable au lithium analogue au générateur de l'exemple 1, à l'exception du fait qu'il comporte une électrode négative de carbone de type empâté sur un feuillard de cuivre. La pâte contient 96% en poids de matière électrochimiquement active qui est un mélange de carbones graphités et/ou de graphites, et 4% en poids d'un liant qui est un mélange équimoléculaire d'un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène (2% en poids de NBR) et de carboxyméthylcellulose (2% en poids de CMC) de poids moléculaire moyen au moins égal à 200 000. Le faisceau électrochimique est imprégné avec l'un des électrolytes suivants :

générateur 2a	EC/PC/DMC/VC	19/19/57/5
générateur 2b	EC/DMC/EA/VC	14/24/57/5

5 EXEMPLE 3

[0058] On prépare un générateur électrochimique rechargeable au lithium analogue au générateur de l'exemple 2, à l'exception du fait que le liant de l'électrode négative est un mélange équipondéral d'un copolymère de styrène et de butadiène (2% en poids de SBR) et de carboxyméthylcellulose (2% en poids de CMC) de poids moléculaire moyen au moins égal à 200 000. Le faisceau électrochimique est imprégné avec l'un des électrolytes suivants :

générateur 3a	EC/PC/DMC/VC	19/19/57/5
générateur 3b	EC/DMC/EA/VC	14/24/57/5

15 [0059] On effectue l'évaluation électrochimique des générateurs des exemples 1 à 3 à l'aide des tests suivants.

Test de cyclage à température ambiante (25°C) en régime rapide :

20 [0060] On effectue un premier cycle en régime normal afin de déterminer les caractéristique des générateurs :

- première charge à un régime de 0,5 I_c (où I_c est le courant nécessaire à la décharge de la capacité nominale C_n dudit accumulateur en une heure) pendant 3 heures,
- première décharge à 0,2 I_c jusqu'à une tension de 2,7 Volts.

25 [0061] On mesure la capacité déchargée initialement C_i en milliAmpères-heure par gramme de matière active positive au cours de la première décharge en régime normal à 25°C.

[0062] Ensuite on effectue le cyclage en régime rapide :

- 30
- charge à un régime de 0,5 I_c pendant 3 heures,
 - décharge à I_c jusqu'à 2,7V.

[0063] On mesure les capacités déchargées au cours des décharges des cycles 50 et 200. Ces mesures permettent de calculer la perte de capacité F_{50} et F_{200} , en % par cycle, respectivement après 50 cycles et après 200 cycles.

35 Test de stockage :

[0064] On effectue un premier cycle afin de mesurer la capacité déchargée initialement C_i en mAh/g de matière active positive :

- 40
- charge à un régime de 0,5 I_c pendant 3 heures,
 - décharge à 0,2 I_c jusqu'à 2,7V.

[0065] Puis la succession des opérations suivantes est effectuée quatre fois de suite avant d'effectuer les mesures :

- 45
- charge à un régime de I_c pendant 3 heures,
 - stockage de 8 jours à 40°C,
 - décharge à 0,2 I_c jusqu'à 2,7V.

50 [0066] On mesure la perte de capacité S , exprimée en % de C_i , au cours de la décharge qui suit le quatrième stockage.

[0067] Les résultats des tests ci-dessus sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

Réf.	Electrolyte	Liant	C_i	F_{50}	F_{200}	S
1a	EC/PC/DMC 20/20/60	PVDF	139	0,3	0,12	10,9
1c	EC/EA 50/50	PVDF	149	0,45	0,31	25

TABLEAU 1 (suite)

Réf.	Electrolyte	Liant	Ci	F ₅₀	F ₂₀₀	S
1d	EC/PC/EA 15/25/60	PVDF	150	1	0,36	30,8
1e	EC/DMC/EA 15/25/60	PVDF	137			15,4
2a	EC/PC/DMC/VC 19/19/57/5	NBR + CMC	144	0,10	0,03	1
2b	EC/DMC/EA/VC 14/24/57/5	NBR + CMC	144	0,09	0,03	1
3a	EC/PC/DMC/VC 19/19/57/5	SBR + CMC	144	0,09	0,03	
3b	EC/DMC/EA/VC 14/24/57/5	SBR + CMC	145	0,10		

[0068] Dans le cas où le liant de l'électrode négative est le PVDF, les générateurs 1c, 1d et 1e présentent des pertes de capacité en cyclage à température ambiante et en stockage plus importantes que le générateur 1a.

[0069] A température ambiante, les générateurs 2b et 3b ayant un liant d'électrode négative exempt de fluor (élastomère + CMC) selon l'invention ont une capacité initiale, et une stabilité en cyclage et en stockage bien supérieures à celles des générateurs selon l'art antérieur dont le liant négatif est le PVDF.

Test de cyclage à basse température :

[0070] On effectue le test de la matière suivante :

- charge à un régime de 0,5 Ic pendant 3 heures,
- décharge à 0,2 Ic, 0,5 Ic, 1c ou 2 Ic jusqu'à une tension de 2 Volts.

[0071] On mesure la capacité déchargée initialement Ci en mAh/g au cours de la première décharge. Puis on mesure les capacités déchargées C_{-20°C} et C_{-30°C} respectivement à -20°C et à -30°C, exprimées en % de Ci à température ambiante, pour les différents régimes de décharge.

[0072] Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

Réf.	Electrolyte	Liant	Ci	C _{-20°C} (% Ci)				C _{-30°C} (% Ci)			
				0,2 Ic	0,5 Ic	1c	2 Ic	0,2 Ic	0,5 Ic	1c	2 Ic
1b	EC/PC/DMC/VC 19/19/57/5	PVDF	140	64		18	0	20		0	0
1d	EC/PC/EA 15/25/60	PVDF	142	42		24	2	29		2	0
1e	EC/DMC/EA 15/25/60	PVDF	145	49		28	10	57		18	0
2a	EC/PC/DMC/VC 19/19/57/5	NBR/ CMC	145		71	46	10		38	0	0
2b	EC/DMC/EA/VC 14/24/57/5	NBR/ CMC	144		74	77	62		57	71	47
3b	EC/DMC/EA/VC 14/24/57/5	SBR/ CMC	145						58	68	

[0073] Dans le cas où le liant de l'électrode négative serait le PVDF, les générateurs 1d et 1e ont une capacité déchargée plus élevée à basse température, notamment en régime rapide, que le générateur 1a. Dans des conditions difficiles (-30°C, 1c) la capacité déchargée est de 18% dans le meilleur des cas.

[0074] Dans le cas où le liant de l'électrode négative est un mélange élastomère + CMC, on observe des résultats supérieurs à précédemment à -20°C pour le générateur 2b.

[0075] De manière surprenante, lorsqu'on associe un électrode contenant un liant négatif élastomère + CMC à un électrolyte contenant de l'acétate d'éthyle et du carbonate de vinylène dans les générateurs 2b et 3b selon l'invention, on obtient des résultats très supérieurs. En effet dans des conditions les plus extrêmes (-30°C, 2 Ic) près de la moitié de la capacité de ce générateur est encore utilisable.

EXEMPLE 4

[0076] On prépare un générateur électrochimique rechargeable au lithium analogue au générateur de l'exemple 2, à l'exception du fait que la matière électrochimiquement active de l'électrode positive est un oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 . Le faisceau électrochimique est imprégné avec l'un des électrolytes suivants :

générateur 4a	EC/DMC/DEC/VC	38/38/19/5
générateur 4b	EC/DMC/EA/VC	15/25/59/1
générateur 4c	EC/DMC/EA/VC	14/24/57/5
générateur 4d	EC/PC/MB/VC	19/19/57/5

[0077] On effectue l'évaluation électrochimique du générateur à l'aide des tests décrits précédemment.

[0078] Pour le test de cyclage à température ambiante (25°C) en régime rapide et le test de stockage, les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

Réf.	Electrolyte	Liant	Ci	F ₅₀	F ₂₀₀	S
4a	EC/DMC/DEC/VC 38/38/19/5	NBR + CMC	128	0,04	0,03	10
4b	EC/DMC/EA/VC 15/25/59/1	NBR + CMC	124	0,16		
4c	EC/DMC/EA/VC 14/24/57/5	NBR + CMC	129	0,05	0,05	10
4d	EC/PC/MB/VC 19/19/57/5	NBR + CMC	128	0,05	0,05	7

[0079] On observe que les performances en cyclage à température ambiante et en stockage sont du même ordre pour les générateurs 4a, 4c et 4d testés. Les performances du générateur 4b sont un peu inférieures.

[0080] Les résultats du test de cyclage à basse température sont donnés dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

Réf.	Electrolyte	Liant	Ci	C _{-20°C}	C _{-30°C}		C _{-40°C}	
				0,2Ic	0,2 Ic	Ic	0,2 Ic	Ic
4a	EC/DMC/DEC/VC 38/38/19/5	NBR + CMC	129	86	0	0	0	0
4b	EC/DMC/EA/VC 15/25/59/1	NBR + CMC	125	100				
4c	EC/DMC/EA/VC 14/24/57/5	NBR + CMC	129	100	94	99,7	76	0
4d	EC/PC/MB/VC 19/19/57/5	NBR + CMC	128	100	94	99	77	0

[0081] Les générateurs 4b, 4c et 4d donnent de meilleurs résultats dès -20°C que le générateur 4a ; à -40°C ils fournissent encore plus des trois-quarts de leur capacité initiale à température ambiante.

R revendications

- Générateur électrochimique rechargeable au lithium comprenant un électrolyte contenant un sel de lithium dissous dans un solvant non-aqueux, au moins une électrode positive et au moins une électrode négative de type empâté contenant un liant qui est un polymère exempt de fluor et une matière électrochimiquement active qui est un carbone apte à insérer des ions lithium, caractérisé en ce que ledit solvant contient au moins un carbonate cyclique saturé, au moins un carbonate cyclique insaturé, et au moins un ester linéaire d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé.
- Générateur selon la revendication 1, dans lequel ledit ester linéaire est choisi parmi un acétate, un butyrate, un propionate, et un mélange de ceux-ci.
- Générateur selon la revendication 2, dans lequel ledit ester linéaire est l'acétate d'éthyle.

4. Générateur selon la revendication 2, dans lequel ledit ester linéaire est le butyrate de méthyl.
5. Générateur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit carbonate cyclique saturé est choisi parmi le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, et le carbonate de butylène, et les mélanges de ceux-ci.
- 5 6. Générateur selon la revendication 5, dans lequel ledit carbonate cyclique saturé est le carbonate d'éthylène.
7. Générateur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion volumique dudit carbonate cyclique saturé est comprise entre 5 et 60% dudit solvant et la proportion volumique dudit ester linéaire est comprise
10 entre 20 et 85% dudit solvant.
8. Générateur selon la revendication 7, dans lequel la proportion volumique dudit ester linéaire est au moins égale à 50% dudit solvant.
- 15 9. Générateur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit carbonate cyclique insaturé est choisi parmi le carbonate de vinylène, le carbonate de propylidène, le carbonate d'éthylidène éthylène, le carbonate d'isopropylidène éthylène.
10. Générateur selon la revendication 9, dans lequel ledit carbonate linéaire insaturé est le carbonate de vinylène.
- 20 11. Générateur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion volumique dudit carbonate cyclique insaturé est au plus de 60% dudit solvant.
12. Générateur selon la revendication 11, dans lequel la proportion volumique dudit carbonate cyclique insaturé est comprise entre 0,5% et 10% dudit solvant.
- 25 13. Générateur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit solvant comprend en outre un carbonate linéaire saturé.
- 30 14. Générateur selon la revendication 13, dans lequel ledit carbonate linéaire saturé est choisi parmi le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de méthyle éthyle, le carbonate de méthyle propyle, et les mélanges de ceux-ci.
- 35 15. Générateur selon l'une des revendications 13 et 14, dans lequel ledit carbonate linéaire saturé est le carbonate de diméthyle.
16. Générateur selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel la proportion volumique dudit carbonate linéaire est au plus de 40% dudit solvant.
- 40 17. Générateur selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel ledit liant contient un élastomère.
18. Générateur selon la revendication 17, dans lequel ledit élastomère est choisi parmi un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et un copolymère de styrène et de butadiène.
- 45 19. Générateur selon l'une des revendications 17 et 18, dans lequel la proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 30 et 70% dudit liant.
20. Générateur selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel ledit liant contient un composé cellulosique.
- 50 21. Générateur selon la revendication 20, dans lequel ledit composé cellulosique est une carboxyméthylcellulose de poids moléculaire moyen supérieur à environ 200 000.
22. Générateur selon l'une des revendications 20 et 21, dans lequel la proportion pondérale dudit composé cellulosique est comprise entre 30 et 70% dudit liant.
- 55 23. Générateur selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel ledit liant est composé du mélange d'un élastomère et d'un composé cellulosique.

24. Générateur selon la revendication 23, dans lequel ledit liant est composé du mélange d'un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et de carboxyméthylcellulose de poids moléculaire moyen supérieur à environ 200 000.
25. Générateur selon la revendication 23, dans lequel ledit liant est composé du mélange d'un copolymère de styrène et de butadiène et de carboxyméthylcellulose de poids moléculaire moyen supérieur à environ 200 000.
26. Générateur selon l'une des revendications 23 à 25, dans lequel la proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 30 et 70% dudit liant et la proportion pondérale dudit composé cellulosique est comprise entre 30 et 70% dudit liant.
27. Générateur selon la revendication 26, dans lequel la proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 50 et 70% dudit liant et la proportion pondérale dudit composé cellulosique est comprise entre 30 et 50% dudit liant.
28. Générateur selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel ledit liant contient un polymère acrylique.
29. Générateur selon la revendication 28, dans lequel ledit polymère est un homopolymère de l'acide acrylique.
30. Générateur selon l'une des revendications 28 et 29, dans lequel la proportion pondérale dudit polymère acrylique est comprise entre 20% et 60% dudit liant.
31. Générateur selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel ledit liant est composé du mélange d'un élastomère et d'un polymère acrylique.
32. Générateur selon la revendication 31, dans lequel ledit liant est composé du mélange d'un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et d'un homopolymère de l'acide acrylique.
33. Générateur selon la revendication 31, dans lequel ledit liant est composé du mélange d'un copolymère de styrène et de butadiène et d'un homopolymère de l'acide acrylique.
34. Générateur selon l'une des revendications 31 à 33, dans lequel la proportion pondérale dudit élastomère est comprise entre 40% et 80% dudit liant et la proportion pondérale dudit polymère acrylique est comprise entre 20% et 60% dudit liant.
35. Utilisation du générateur selon l'une des revendications précédentes, à des températures inférieures ou égales à -20°C.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 3085

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D, Y	EP 0 548 449 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD ; MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO (JP)) 30 juin 1993 (1993-06-30)	1, 35	H01M10/40 H01M4/62
A	* colonne 4, ligne 24 - colonne 6, ligne 23; exemple 1 * * colonne 12, ligne 28-51; revendications 1-10 *	2-10, 28-30	
Y	EP 0 582 410 A (SANYO ELECTRIC CO) 9 février 1994 (1994-02-09)	1, 35	
A	* colonne 3, ligne 8-51 * * colonne 5, ligne 13-44; revendications 1-14 *	9-11	
E	DATABASE WPI Section Ch, Week 200009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 2000-101490 XP002135025 & JP 11 339851 A (MITSUI CHEM INC), 10 décembre 1999 (1999-12-10) * abrégé *	1, 9-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	EP 0 573 266 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 8 décembre 1993 (1993-12-08) * page 5, ligne 9-15 * * page 11, ligne 30-46; revendications 1, 5, 7; exemples 1, 8, 18 *	1-27	H01M
A	US 5 714 281 A (OMARU ATSUGO ET AL) 3 février 1998 (1998-02-03) * colonne 3, ligne 51 - colonne 4, ligne 11; revendications 1-5 *	1, 9-11	
	-/--		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 avril 2000	Examineur De Vos, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 3085

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 octobre 1997 (1997-10-31) -& JP 09 147910 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 6 juin 1997 (1997-06-06) * abrégé *	1-16	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 324 (E-1234), 15 juillet 1992 (1992-07-15) & JP 04 095362 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 27 mars 1992 (1992-03-27) * abrégé *	1,2,5,6, 9,10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 277 (E-1554), 26 mai 1994 (1994-05-26) & JP 06 052886 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD; OTHERS: 01), 25 février 1994 (1994-02-25) * abrégé *	1,2, 30-32	
A	GB 2 306 761 A (BASF MAGNETICS GMBH) 7 mai 1997 (1997-05-07) * page 11, ligne 24 - page 12, ligne 47; revendications 1,2,7,10-12 *	1,17-34	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 035 (E-1310), 22 janvier 1993 (1993-01-22) & JP 04 255670 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 10 septembre 1992 (1992-09-10) * abrégé *	19-21, 30-36	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 avril 2000	Examineur De Vos, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 3085

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 668 (E-1473), 9 décembre 1993 (1993-12-09) & JP 05 225982 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 3 septembre 1993 (1993-09-03) * abrégé *	17-27	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 249 (E-1366), 18 mai 1993 (1993-05-18) & JP 04 370661 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 24 décembre 1992 (1992-12-24) * abrégé *	28-34	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Jeu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 avril 2000	Examineur De Vos, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : amorce-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 3085

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0548449 A	30-06-1993	JP 5182689 A	23-07-1993
		DE 69211972 D	08-08-1996
		DE 69211972 T	06-02-1997
		US 5484669 A	16-01-1996
EP 0582410 A	09-02-1994	JP 6052887 A	25-02-1994
		DE 69321058 D	22-10-1998
		DE 69321058 T	25-02-1999
		US 5352548 A	04-10-1994
JP 11339851 A	10-12-1999	AUCUN	
EP 0573266 A	08-12-1993	JP 6168725 A	14-06-1994
		JP 6275321 A	30-09-1994
		DE 69327196 D	13-01-2000
		US 5340670 A	23-08-1994
		KR 134638 B	15-05-1998
US 5714281 A	03-02-1998	JP 8096852 A	12-04-1996
JP 09147910 A	06-06-1997	AUCUN	
JP 04095362 A	27-03-1992	AUCUN	
JP 06052886 A	25-02-1994	AUCUN	
GB 2306761 A	07-05-1997	DE 19642878 A	07-05-1997
		FR 2740613 A	30-04-1997
		JP 9219200 A	19-08-1997
		US 5891593 A	06-04-1999
JP 04255670 A	10-09-1992	JP 2548460 B	30-10-1996
		US 5262255 A	16-11-1993
JP 05225982 A	03-09-1993	AUCUN	
JP 04370661 A	24-12-1992	AUCUN	